



異種置換基を有するヘキサアザトリフェニレン誘導体の自己組織化挙動探索

著者	小野 敏典
発行年	2018
URL	http://hdl.handle.net/10236/00027952

異種置換基を有するヘキサアザトリフェニレン誘導体の

自己組織化挙動探索

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 田中研究室 小野 敏典

【緒言】

近年注目されている有機 n 型半導体の材料として、ヘキサアザトリフェニレン(HAT)誘導体が挙げられる。我々は、アルコキシ基とシアノ基を交互に導入した HAT 誘導体である HATCNOC n (図 1)の研究を行っている。本研究では、HATCNOC n の自己組織化における分子間相互作用として以下の二点に着目した。一点目は、アクセプター分子として強い π - π 相互作用を持つ HATCNOC n を用いた電荷移動錯体の構造への影響を探索した。今回、アクセプター分子を HATCNOC2、

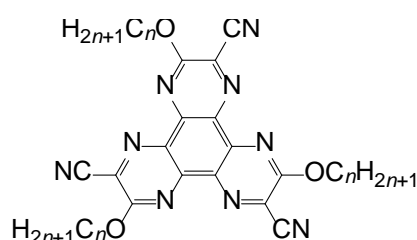


図 1 HATCNOC n の構造

ドナー分子を N,N,N',N' -テトラメチル- p -フェニレンジアミン(TMPPDA)とした時の電荷移動錯体の結晶構造を明らかにした。二点目は、基板上的単分子膜を評価するために、HATCNOC n の二次元集積構造の配列を決定することを目的とした。基板上での配列構造を明らかにするツールとして、走査型トンネル顕微鏡 (STM)を用い、 $n = 11 - 17$ のアルキル長鎖が導入された分子の測定を行った。

【実験】

1. HATCNOC2 と TMPPDA による電荷移動錯体の合成：窒素雰囲気下で、HATCNOC2 と TMPPDA を反応容器に加え、合成溶媒として CH_3CN と DMSO の混合溶媒を用いて $(\text{HATCNOC2})_2$ (TMPPDA)を合成した。得られた単結晶について単結晶 X 線構造解析測定を行い、結晶構造を決定した。また密度汎関数理論計算を行い、合成した電荷移動錯体の π スタッキングエネルギーを求めた。

2. STM 測定：HATCNOC n ($n = 11 - 17$) の 1,2,4-トリクロロベンゼン溶液を調製し、アルキル鎖と高い親和性を示す高配向熱分解グラファイト(HOPG)基板上に滴下した。室温大気下にて HOPG 上の固液界面を STM で測定を行い、その配列構造を決定した。

【結果と考察】

1. 結晶構造解析より、合成した電荷移動錯体 $(\text{HATCNOC2})_2$ (TMPPDA) は TMPPDA、HATCNOC2、HATCNOC2 の順にスタッキングした新規のカラムナー

構造を形成することが明らかになった(図2)。この系ではアクセプター分子として π - π 相互作用の強い HATCNOC2 を用いることで、DAAD 型の電荷移動錯体の構造が得られたと考えられる。また、密度汎関数理論計算結果より、 $\{(\text{HATCNOC2})_2\text{-TMPPDA}\}$ トリマー内の $(\text{HATCNOC2})_2$ ダイマー間の π スタッキングエネルギー $E_{\text{A-A-stack}}$ は $38.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、

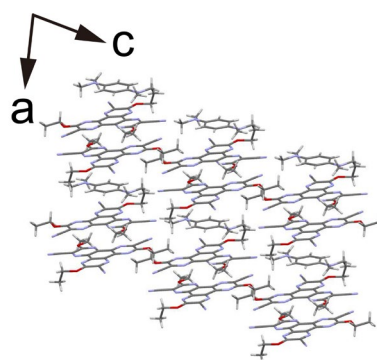


図2 HATCNOC2 と TMPPDA による電荷移動錯体の結晶構造

$\{(\text{HATCNOC2})_2\text{-TMPPDA}\}$ トリマー内の HATCNOC2-TMPPDA 間の π スタッキングエネルギー $E_{\text{A-D-stack}}$ は $-25.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。これらの π スタッキングエネルギーは一般的なファンデルワールス相互作用と比べ比較的大きな値を示しており、HATCNOC2、HATCNOC2、TMPPDA の順にスタッキングした新規のカラムナー構造を強く安定化する要因であると示唆される。

2. STM 結果より、アルキル鎖が $n = 12, 14, 16$ の場合では、広範囲で周期構造をとる分子像を得ることができなかった。一方、アルキル鎖が $n = 11, 13, 15, 17$ の場合では、広範囲で均一な周期構造をとる分子像が得られた。これら二次元の集積構造は、一般的に基板-分子間の相互作用及び分子間の相互作用の二種のパラメーターに強く支配される。アルキル鎖が偶数の場合は、適切なパッキング構造をとれず、分子間相互作用が弱いため吸着力が乏しくなると考えられる。一方、アルキル鎖が奇数の場合は、良好な充填構造によって分子間の相互作用が強くなるため、高い吸着力を示したと考えられる。特に、高分解能な STM 像より $n = 15$ の場合ではカゴメ型格子に配列することを見出した。 $n = 15$ の配列構造の詳細に注目すると、この分子は基板に吸着して表と裏の区別ができるようになるとキラリティーを発現する。このキラリティーを考慮して分子モデルを STM 像に当てはめると、のように分子が配列すると考えられる。通常、密にパッキングすることで表面エネルギーは最も安定な構造になる。この配列構造はカゴメ型格子が形成する六角形の細孔サイズと $n = 15$ のアルキル鎖の長さが一致しているため、最も密にパッキングすることで安定な構造として発現したことが示唆される。